

Über die katalytische Hydrogenolyse von tertiären Arylmethyl-aminen

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

URS PETER ZOLLER

aus Basel

Basel

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1952



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548223_0044

Über die katalytische Hydrogenolyse von tertiären Arylmethyl-aminen

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

URS PETER ZOLLER

aus Basel

Basel

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1952

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *T. Reichstein* und P.-D. Dr. *H. Dahn*.

Basel, den 18. Dezember 1951.

Prof. Dr. W. *Kuhn*,
Dekan.

Herrn *Urs Peter Zoller* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 18. Dez. 1951 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 18. Dez. 1951 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Über die katalytische Hydrogenolyse
von tertiären Arylmethyl-aminen*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Organisch-Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über die katalytische Hydrogenolyse von Derivaten des p-Phenylbenzylamins.

Tertiäre Benzylamine lassen sich bekanntlich durch Hydrogenolyse leicht in Toluol und ein entsprechendes sekundäres Amin spalten. Obschon diese und ähnliche Hydrogenolysen von Benzylderivaten vielfach zu präparativen Zwecken benutzt werden, ist über den Vorgang selbst noch sehr wenig bekannt. Auffällig ist die Tatsache, dass die Spaltungsgeschwindigkeit von quartären zu primären Benzylbasen sehr stark sinkt¹⁾. *Baltzly*²⁾³⁾ stellte fest, dass die Benzylgruppe nach Einführung von Substituenten in den Benzolkern fester am Stickstoff haftet, und zwar unabhängig von der Natur des Substituenten (1. oder 2. Klasse) und von seiner Stellung am Benzolkern; einzig das Ausmass der Stabilisierung wechselt von Substituent zu Substituent. *Baltzly & Buck*²⁾ untersuchten auch zwei benzylähnliche Gruppen, nämlich die Menaphtyl- und die p-Phenylbenzylgruppe, und fanden, dass sie leichter als die Benzylgruppe abgespalten werden.

Unsere Untersuchung verfolgte das Ziel, das Verhalten von benzylartigen Gruppen bei der Hydrogenolyse genauer zu untersuchen. In der vorliegenden Mitteilung wird die p-Phenylbenzylgruppe mit analogen Gruppen verglichen, nämlich mit der Benzyl-, α -Menaphtyl-, β -Menaphtyl-, 9-Fluorenyl- und Benzhydrylgruppe. Der Vergleich wurde an tertiären Aminen durchgeführt, und zwar an Basen, in denen die beiden zu vergleichenden Gruppen mit einer Methylgruppe vereinigt waren. Diese Methode der konkurrierenden Hydrierung musste angewendet werden, da sich gezeigt hatte, dass ein Vergleich der leicht messbaren Hydrierungsgeschwindigkeiten nicht in Betracht kommt, weil diese durch Adsorptionsvorgänge usw. in unübersehbarer Weise bestimmt wird. Die tertiären Amine wurden als Substrat gewählt, weil die leichter zugänglichen sekundären Amine zu langsam gespalten werden⁴⁾; die Hydrogenolyse gemischter Äther, an die man auch hätte denken können, ist nicht brauchbar, weil die entstehenden Benzylalkohole so rasch weiter hydrogenoly-

¹⁾ 1. Mitt.: *H. Dahn & U. Solms*, *Helv.* **35**, 1162 (1952).

²⁾ *R. Baltzly & J. S. Buck*, *Am. Soc.* **65**, 1984 (1943).

³⁾ *R. Baltzly & P. B. Russell*, *Am. Soc.* **72**, 3410 (1950).

⁴⁾ *H. Dahn & U. Solms*, *Helv.* **35**, 1162 (1952).

siert werden, dass man zwischen den Produkten aus der ersten und der zweiten Hydrierungsstufe nicht unterscheiden kann.

Es wurden zu dem genannten Zweck die folgenden Amine hergestellt: N-Methyl-N-benzyl-p-phenylbenzylamin (I), N-Methyl-N- α -menaphtyl-p-phenylbenzylamin (II), N-Methyl-N- β -menaphtyl-p-phenylbenzylamin (III), N-Methyl-N-9-fluorenyl-p-phenylbenzylamin (IV), N-Methyl-N-benzhydryl-p-phenylbenzylamin (V). Die Herstellungsmethoden sind aus dem Formelschema ersichtlich. Die Hydrogenolyse dieser Stoffe wurde nach der früheren Methode⁵⁾ durchgeführt; die Spaltungsprodukte wurden in üblicher Weise in Kohlenwasserstoff-Fraktion und sekundäre Base getrennt und durch Derivate etc. charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst; hinter den isolierten Produkten sind die Rohausbeuten angegeben.

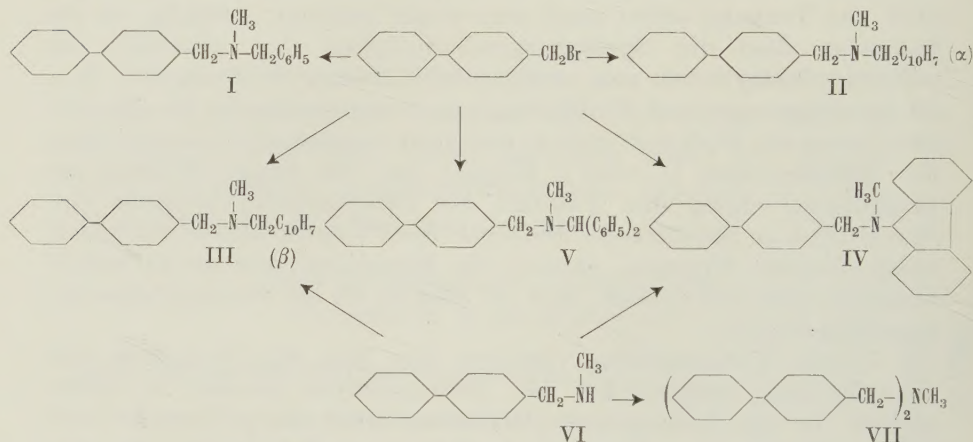
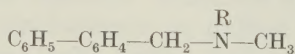


Tabelle 1.

Hydrogenolysen tertiärer N-Methyl-p-phenylbenzylamine



Substanz R =	H ₂ -Auf- nahme (Mol)	Isolierte Produkte	
		Kohlenwasserstoff	sekundäre Base
Benzyl (I)	1,1	p-Phenyltoluol 89%	Methyl-benzylamin 70%
α -Menaphtyl (II)	1,1	α -Methylnaphtalin 95%	Methyl-phenylbenzylamin 87%
β -Menaphtyl (III)	1,3	β -Methylnaphtalin 79%	Methyl-phenylbenzylamin 88%
9-Fluorenyl (IV)	1,2	Gemisch 105%	Methyl-phenylbenzylamin } 112%
Benzhydryl (V)	1,0	Gemisch 84%	Methyl-fluorenylamin } Methyl-phenylbenzylamin } 90%
			Methyl-benzhydrylamin }

Während bei I, II und III die Spaltung einheitlich verlief (dies wurde auch dadurch bewiesen, dass die UV.-Spektren der Kohlenwasserstoff-Fraktion mit denjenigen von authentischem p-Phenyltoluol bzw. Methylnaphtalin identisch waren), traten bei IV und V die beiden möglichen Spaltungsrichtungen nebeneinander auf. Dies war auch dann der Fall, wenn die Hydrierung schon vor Aufnahme von 1 Mol H_2 unterbrochen wurde, so dass die viel langsamere Spaltung des sekundären Amins sicher keine Rolle spielen konnte. Analoge Gemische fanden *Baltzly & Buck*¹⁾ bei der Hydrogenolyse tertiärer kernsubstituierter Benzylamine; sie wurden von ihnen nicht genauer untersucht. In unserem Falle konnte die Schwierigkeit mit Hilfe der

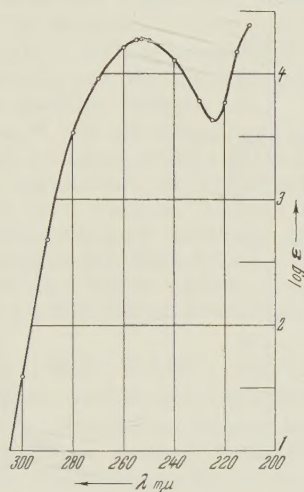


Fig. 1.

p-Phenyltoluol (in Alkohol; log ε).

UV.-Spektroskopie überwunden werden, da die in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe charakteristische Spektren zeigten. Die Spektren der reinen Kohlenwasserstoffe α - und β -Methylnaphtalin (identisch)²⁾, Fluoren²⁾, Diphenylmethan²⁾ und p-Phenyltoluol (Fig. 1) wurden in Alkohol neu aufgenommen. Zur quantitativen Auswertung wurden die Extinktionswerte auf $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ umgerechnet, da dieser Parameter auch bei Substanzen von verschiedenem Molekulargewicht Additivität der Extinktionen aufweist. Aus $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ des Gemisches und seiner beiden reinen Komponenten (Fig. 2 und 3) konnte dann leicht die Zusammensetzung des Gemisches berechnet werden. Dabei wurde aus den für etwa 10 verschiedene Wellenlängen errechneten Werten das Mittel gebildet. Man kam so für IV auf ca. 20%, für V auf ca. 40% p-Phenyltoluol-Abspaltung. Wenn man bedenkt, dass katalytische

¹⁾ R. Baltzly & J. S. Buck, Am. Soc. **65**, 1984 (1943).

²⁾ Vgl. Diss. P. Zoller, Basel 1951.

Hydrierungen nur schwer in allen Details zu reproduzieren sind, ist den so ermittelten Zahlen wohl keine höhere Genauigkeit als $\pm 10\%$ beizumessen. Innerhalb dieser Grenzen liessen sich die Versuche in der Tat reproduzieren.

Voraussetzung dieser Methode war, dass keine fremden absorbierenden Stoffe im Gemisch anwesend waren. Dennoch musste auf rigorose Reinigungsoperationen verzichtet werden, um nicht das Mischungsverhältnis zu verschieben. Da die drei Kurven von Fig. 2 und 3 mit befriedigender Genauigkeit durch gemeinsame Schnitt-

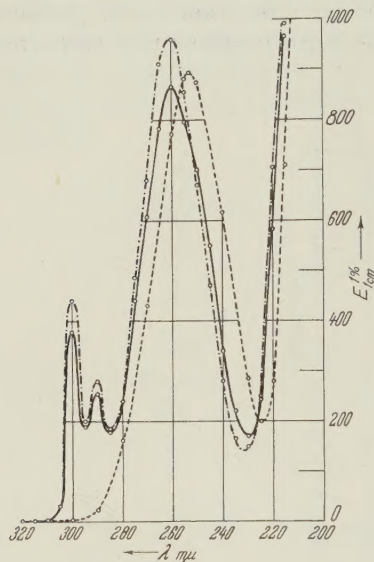


Fig. 2.

- Fluoren.
 ----- p-Phenyltoluol.
 ————— Kohlenwasserstoffgemisch aus
 der Hydrierung von IV
 (in Alkohol; $E_{1\text{cm}}^{1\%}$).

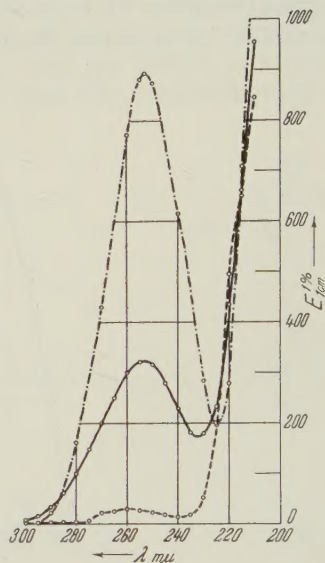


Fig. 3.

- p-Phenyltoluol.
 ----- Diphenylmethan.
 ————— Kohlenwasserstoffgemisch aus
 der Hydrierung von V
 (in Alkohol; $E_{1\text{cm}}^{1\%}$).

punkte verliefen, darf man annehmen, dass fremde Stoffe in der Tat nicht störten. Zur Bestätigung, dass aus IV und V wirklich die erwarteten Stoffe gebildet waren, wurden aus dem Gemisch der sekundären Basen die beiden Komponenten durch fraktionierte Kristallisation der Hydrochloride isoliert und in üblicher Weise charakterisiert.

Bei den konkurrierenden Hydrierungen traten also Abspaltungen in folgenden Verhältnissen ein:

Benzyl: p-Phenylbenzyl	0:100
α -Menaphtyl: p-Phenylbenzyl. . .	100: 0
β -Menaphtyl: p-Phenylbenzyl. . .	100: 0
9-Fluorenyl: p-Phenylbenzyl . . .	80: 20
Benzhydryl: p-Phenylbenzyl . . .	60: 40

Aus diesen Daten lässt sich eine noch unvollständige Reihenfolge der steigenden Leichtigkeit der Abspaltung gewinnen:

Benzyl < p-Phenylbenzyl < Benzhydryl, Fluorenyl, Menaphtyl (α und β).

Die Stellung der vier letztgenannten Gruppen zueinander ist noch nicht bewiesen; es soll später darüber berichtet werden. Immerhin gestattet der Vergleich der Zahlen die Vermutung, dass die Reihenfolge Benzhydryl, Fluorenyl, Menaphtyl den Tatsachen entspricht.

Wir danken der *CIBA-Stiftung* bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Die Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler-Block* bestimmt und korrigiert. Die Substanzen wurden zur Analyse im Hochvakuum getrocknet.

p-Phenylbenzylbromid¹⁾. p-Phenylbenzaldehyd wurde nach dem *Gattermann-Koch'schen* Verfahren²⁾ hergestellt und über die Hydrogensulfitverbindung sowie durch Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt. Ausbeute 84%.

10,0 g Aldehyd wurden in 100 cm³ Alkohol und 30 cm³ Benzol gelöst und mit *Raney-Nickel* hydriert; die H₂-Aufnahme betrug 1,23 l (1,0 Mol.). Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Äther gelöst und mit Hydrogensulfit durchgeschüttelt. Nach Waschen, Trocknen und Abdestillieren wurden aus dem Äther 10,4 g p-Phenylbenzylalkohol³⁾ gewonnen. Sie wurden in 30 cm³ Eisessig warm gelöst, mit 25 cm³ gesättigter HBr-Eisessiglösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit 30 cm³ Wasser versetzt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 12,8 g (94%). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Smp. 87°.

C₁₃H₁₁Br Ber. C 63,16 H 4,49% Gef. C 63,65 H 4,85%

In den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

p-Phenyltoluol. 1,25 g p-Phenylbenzylbromid wurden in 30 cm³ Alkohol mit 200 mg 10-proz. Palladium-Tierkohle hydriert. Aufnahme 1,0 Mol. H₂; Titration des gebildeten HBr bestätigte die Vollständigkeit der Hydrogenolyse. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde zwischen Wasser und Äther verteilt, die ätherische Lösung mit 2-n. NaOH gewaschen, mit Aktivkohle entfärbt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 50°/0,06 mm sublimiert. Smp. 47–48°. Spektrum s. Fig. 1.

N-Methyl-p-phenylbenzylamin (VI)⁴⁾. 5,0 g p-Phenylbenzaldehyd in 30 cm³ Methanol und 15 cm³ 10-proz. alkoholische Methylaminlösung gaben nach 3 Std. Stehen und Abdestillieren des Alkohols 4,38 g (82%) p-Phenylbenzal-methylamin³⁾ vom Smp. 48°. Diese wurden in 100 cm³ Alkohol über *Raney-Nickel* bei Zimmertemperatur hydriert; Aufnahme 1,0 Mol. Die Lösung wurde heiss filtriert; beim Erkalten fielen 350 mg Methyl-di-p-phenylbenzylamin (VII) aus (s. u.). Das Filtrat wurde eingengt und mit konz. HCl versetzt, worauf sich das Hydrochlorid des Methyl-p-phenylbenzylamins (VI) abschied. Ausbeute 49%, Smp. 263–265° (aus Alkohol).

C₁₄H₁₆NCl Ber. C 71,93 H 6,90 N 6,03%
Gef. „ 71,94 „ 7,03 „ 5,99%

In Alkohol gut, in Wasser merklich löslich.

Die freie Base VI war ein Öl vom Sdp. 60–70°/0,01 mm, in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Das Hydrobromid entstand als Nebenprodukt bei der Um-

¹⁾ C. K. Ingold & C. S. Patel, J. Indian. Chem. Soc. **7**, 95 (1930).

²⁾ D. H. Hey, Soc. **1931**, 2477.

³⁾ J. v. Braun & H. Engel, A. **436**, 299 (1924).

⁴⁾ R. Baltzly & J. S. Buck, Am. Soc. **65**, 1984 (1943).

setzung des Amins mit Bromfluoren (s. u.). Es schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 244–245°.

$C_{14}H_{16}NBr$ Ber. N 5,04% Gef. N 4,92%

In Chloroform sehr leicht, in Wasser und Alkohol mässig löslich, in Benzol und Aceton unlöslich.

Das Benzoylderivat wurde nach *Schotten-Baumann* hergestellt und aus Petroläther umkristallisiert; Smp. 88°.

$C_{21}H_{19}ON$ Ber. C 83,61 H 6,35 N 4,64%
Gef. „ 83,60 „ 6,38 „ 4,76%

Das Tosylderivat entstand aus dem Hydrochlorid durch 12stündiges Schütteln mit Tosylchlorid und 2-n. NaOH. Smp. 160–161° (aus Alkohol).

$C_{21}H_{21}O_2NS$ Ber. C 71,76 H 6,02 N 3,99%
Gef. „ 71,71 „ 5,92 „ 3,79%

N-Methyl-di-p-phenylbenzyl-amin (VII). Bei der Hydrierung von rohem p-Phenylbenzal-methylamin entstand in 8% Ausbeute das tertiäre Amin VII; es bildete sich auch, wenn p-Phenylbenzaldehyd direkt mit 2 Mol Methylamin hydriert wurde, nicht dagegen mit 10 Mol. Die tertiäre Base wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert und bei 160–190°/0,01 mm sublimiert. Farblose Blättchen vom Smp. 121–122°¹⁾.

$C_{27}H_{25}N$ Ber. C 89,22 H 6,93 N 3,85%
Gef. „ 89,02 „ 6,74 „ 4,07%

In Äther leicht, in Alkohol schwer löslich.

N-Methyl-N-benzyl-p-phenylbenzylamin (I)²⁾. 0,75 g N-Methyl-benzylamin, 1,5 g p-Phenylbenzylbromid, 0,50 g Na_2CO_3 und 40 cm³ Alkohol wurden 2 Std. unter Rückfluss gekocht, dann filtriert und vom Alkohol befreit. Der ätherlösliche Teil des Rückstandes wurde bei 0,02 mm destilliert, wobei bei 60–90° öliges Ausgangsmaterial, dann bei 90–100° kristallisierendes Amin I überging. Ausbeute 1,09 g = 64%. Zur Analyse wurde noch zweimal im Hochvakuum sublimiert. Smp. 42°.

$C_{21}H_{21}N$ Ber. C 87,76 H 7,37 N 4,87%
Gef. „ 87,89 „ 7,13 „ 4,94%

In organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Das Hydrochlorid, aus benzolischer Lösung der Base durch HCl-Gas bereitet, schmolz bei 185–192° (aus Aceton umkristallisiert).

$C_{21}H_{22}NCl$ Ber. C 77,88 H 6,85 N 4,33%
Gef. „ 77,59 „ 6,76 „ 4,45%

In Benzol leicht, in Äther und Wasser schwer löslich.

N-Methyl- α -menaphtylamin. 1,5 g α -Naphtaldehyd (hergestellt aus α -Naphtylmagnesiumbromid mit Orthoameisenester³⁾ oder aus α -Menaphtylchlorid mit Urotropin⁴⁾) in 20 cm³ abs. Alkohol und 3,0 g 10-proz. alkoholische Methylaminlösung wurden über 1,5 g *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Nach Beendigung der H_2 -Aufnahme wurde filtriert und destilliert. Das sekundäre Amin ging bei 77–81°/0,02 mm über; Ausbeute 1,32 g = 80%. Das Hydrochlorid wurde aus der ätherischen Lösung der Base mit HCl-Gas gefällt und fünfmal aus Alkohol-Äther (2:1) umkristallisiert; Smp. 190,5° (Lit.⁵⁾ 189,5–190°, auf anderem Wege hergestellt).

$C_{12}H_{14}NCl$ Ber. C 69,39 H 6,79 N 6,74%
Gef. „ 69,21 „ 6,45 „ 6,30%

¹⁾ J. v. Braun & R. Michaelis, A. 507, 1 (1933), beschrieben die Base als ein Öl; sie gaben keine Analyse an.

²⁾ J. v. Braun & H. Engel, A. 436, 299 (1924).

³⁾ W. Schlenk & E. Bergmann, A. 479, 42 (1930).

⁴⁾ A. R. Anderson & W. F. Short, Soc. 1933, 485; P. Ruggli & R. Preuss, Helv. 24, 1345 (1941).

⁵⁾ R. Baltzly & J. S. Buck, Am. Soc. 65, 1984 (1943).

Das Tosylderivat wurde aus dem Hydrochlorid mit Tosylchlorid in verd. NaOH hergestellt und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Prismen, Smp. 147°.

$C_{19}H_{19}O_2NS$	Ber. C 70,12	H 5,89	N 4,30%
	Gef. „ 70,00	„ 5,63	„ 4,29%

N-Methyl-N- α -menaphtyl-p-phenylbenzylamin (II). 0,83 g N-Methyl- α -menaphtylamin-hydrochlorid, 1,0 g p-Phenylbenzylbromid und 0,50 g Na_2CO_3 wurden in 50 cm³ Alkohol 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, das mit alkoholischer Salzsäure in das bereits beschriebene¹⁾ Hydrochlorid vom Smp. 209—211° verwandelt wurde. Ausbeute 1,2 g (80%). Die freie Base wurde aus dem gereinigten Hydrochlorid auf übliche Weise gewonnen. Sie kristallisierte nach 14tägigem Stehen bei -10° und schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 39,5—40°.

$C_{25}H_{23}N$	Ber. C 88,98	H 6,87	N 4,15%
	Gef. „ 89,16	„ 6,93	„ 4,16%

In den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Alkohol mässig löslich.

β -Naphtaldehyd. Die Stevens'sche Methode, β -Naphtaldehyd aus dem Nitril herzustellen²⁾, lieferte in einem Ansatz 85%, aus ungeklärten Gründen jedoch in anderen Ansätzen nur geringe Ausbeuten an Aldehyd (14—26% nach Trennung von unverändertem Nitril mittels Hydrogensulfid); auch ein käufliches Präparat enthielt beträchtliche Mengen Nitril. Daher wendeten wir die Urotropinmethode³⁾ auf β -Menaphtylchlorid (durch Chlorieren von gereinigtem β -Methylnaphtalin erhalten) an:

Die siedende Lösung von 25 g Urotropin in 210 cm³ Alkohol und 40 cm³ Wasser wurde mit einer Lösung von 15,5 g β -Menaphtylchlorid in 50 cm³ Alkohol versetzt und 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei er erstarrte, und ausgeäthert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden 16 Std. mit 40-proz. Hydrogensulfidlösung durchgeschüttelt und abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit Hydrogensulfidlösung und Äther gewaschen und darauf mit 4-n. Sodalösung zersetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Sie hinterliess 7,0 g (53%) β -Naphtaldehyd, der nach Destillation bei 148—149°/11 mm bei 59—60° schmolz.

β -Naphtal-methylamin. 0,5 g β -Naphtaldehyd in 20 cm³ Alkohol wurden mit 3,0 g einer 10-proz. alkoholischen Methylaminlösung 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 81,5—82°; Ausbeute 94%.

$C_{12}H_{11}N$	Ber. C 85,17	H 6,55	N 8,28%
	Gef. „ 84,93	„ 6,27	„ 8,00%

N-Methyl- β -menaphtylamin. 3,45 g β -Naphtal-methylamin wurden in 50 cm³ Alkohol mit 1 g Raney-Nickel bei Zimmertemperatur in 45 Min. hydriert; Aufnahme 1,04 Mol. H_2 . Nach Filtrieren und Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein farbloses Öl, das mit alkoholischer Salzsäure in das Hydrochlorid verwandelt wurde; 4,15 g = 95%. Dreimal aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln, die bei 190° zu Blättchen sublimierten und bei 232—233° schmolzen (v. Braun & Moldaenke⁴⁾) fanden für ein auf anderem Wege (s. u.) hergestelltes Präparat Smp. 188°).

$C_{12}H_{14}NCl$	Ber. C 69,39	H 6,79	N 6,74%
	Gef. „ 69,42	„ 6,53	„ 6,85%

Das Tosylderivat wurde durch 14stündiges Schütteln mit Tosylchlorid in verd. NaOH hergestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 141—142°.

$C_{19}H_{19}O_2NS$	Ber. C 70,12	H 5,89%	Gef. C 69,90	H 5,65%
---------------------	--------------	---------	--------------	---------

¹⁾ R. Baltzly & J. S. Buck, Am. Soc. **65**, 1984 (1943).

²⁾ Org. Synth. **23**, 63 (1943).

³⁾ A. R. Anderson & W. F. Short, Soc. **1933**, 485.

⁴⁾ J. v. Braun & K. Moldaenke, B. **56**, 2165 (1923).

Die Base wurde auch in 90% Ausbeute durch Hydrieren von β -Naphtaldehyd mit 2 Mol. Methylamin über *Raney*-Nickel erhalten. Dagegen lieferte die Umsetzung von β -Menaphtylchlorid sogar mit grossem Überschuss von Methylamin (10 Mol.)³⁾ nur 20% sekundäre Base; das Hauptprodukt (70%) war die tertiäre Base N-Methyl-di- β -menaphtylamin (Smp. 85–87° (aus Alkohol); Hydrochlorid: Smp. 233–235°).

N-Methyl-N- β -menaphtyl-p-phenylbenzylamin (III). a) Aus N-Methyl-p-phenylbenzylamin (VI). 0,47 g N-Methyl-p-phenylbenzylamin-hydrochlorid, 0,35 g β -Menaphtylchlorid und 0,20 g Na_2CO_3 wurden in 20 cm³ Alkohol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde heiss filtriert; die beim Erkalten ausfallenden Kristalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen (0,20 g); eine gleiche Menge wurde nach Einengen der Mutterlauge gewonnen; Ausbeute 60%. Nach Sublimation im Hochvakuum und zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 71–72,5°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}$	Ber. C 88,98	H 6,87	N 4,15%
	Gef. „ 89,00	„ 6,84	„ 4,41%

In Chloroform und Äther leicht, in Alkohol mässig löslich.

Das Hydrochlorid wurde aus der ätherischen Lösung der Base mit HCl-Gas hergestellt und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Nadeln, Smp. 194–204° (Zers.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{NCl}$	Ber. C 80,30	H 6,47	N 3,75%
	Gef. „ 79,87	„ 6,52	„ 3,65%

b) Aus N-Methyl- β -menaphtylamin. 0,90 g N-Methyl- β -menaphtylamin-hydrochlorid, 1,0 g p-Phenylbenzylbromid und 0,50 g Na_2CO_3 wurden in 50 cm³ Alkohol 5 Std. unter Rückfluss gekocht, heiss filtriert und eingengt. Nach Versetzen mit 1 cm³ konz. HCl, Filtrieren, Eindampfen, Aufnehmen in 5 cm³ Alkohol und Ausfällen mit Äther resultierten 1,45 g (90%) Hydrochlorid III als feine Nadeln, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 196–203° schmolzen; Misch-Smp. mit dem nach a) hergestellten Hydrochlorid ohne Depression; die freie Base schmolz bei 71–72°, die Mischprobe mit Base nach a) ebenso.

N-Methyl-N-9-fluorenyl-p-phenylbenzylamin (IV). a) Aus N-Methyl-p-phenylbenzylamin (VI). 1,28 g N-Methyl-p-phenylbenzylamin und 1,57 g 9-Bromfluoren¹⁾ wurden in 20 cm³ Alkohol unter Rückfluss erhitzt, wobei sich alsbald ein Niederschlag abschied. Nach einer halben Std. wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet; aus der eingengten Mutterlauge wurden weitere Mengen gewonnen; zus. 0,84 g. Ausbeute unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials 56%. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton-Alkohol lag der Smp. bei 157–158°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}$	Ber. C 89,71	H 6,41	N 3,88%
	Gef. „ 90,37	„ 6,54	„ 3,97%

In Alkohol schwer, in Benzol und Äther mässig, in Chloroform sehr leicht löslich.

Aus der Reaktionsmutterlauge kristallisierten beim Einengen 0,61 g N-Methyl-p-phenylbenzylamin-hydrobromid aus (s. o.).

b) Aus N-Methyl-9-fluorenylamin. 1,0 g N-Methyl-9-fluorenylamin²⁾, 1,27 g p-Phenylbenzylbromid und 0,75 g Na_2CO_3 wurden in 30 cm³ Alkohol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Aus der heiss filtrierten Lösung kristallisierte beim Erkalten die Base IV aus; weitere Mengen aus der Mutterlauge; Ausbeute 0,93 g (51%). Nach Sublimation im Hochvakuum Smp. 154–157°; Misch-Smp. mit der nach a) hergestellten Base 156–157°.

Das Hydrochlorid wurde aus der benzolischen Lösung der Base mit HCl-Gas hergestellt; es kristallisierte nach Abdampfen des Benzols und Verreiben mit Äther. Roh-Smp. 125–133°. An der Luft war es sehr hygroskopisch; aus der ätherischen Suspension wurde durch Schütteln mit Wasser die Base IV in Freiheit gesetzt; IV ist offenbar eine sehr schwache Base.

¹⁾ Hergestellt nach C. K. Ingold & J. A. Jessop, Soc. 1929, 2357.

²⁾ H. Dahn & U. Solms, Helv. 34, 907 (1951).

N-Methyl-N-benzhydryl-p-phenylbenzylamin (V). Zu der warmen Lösung von 2,5 g p-Phenylbenzylbromid in 50 cm³ Alkohol wurden eine warme Lösung von 2,0 g N-Methyl-benzhydrylamin¹⁾ in 10 cm³ Alkohol und 0,5 g Na₂CO₃ gegeben. Nach 2 Std. Kochen unter Rückfluss wurde heiss filtriert und erkalten gelassen, worauf 2,55 g V ausfielen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol lag der Smp. bei 110–112°.

C ₂₇ H ₂₅ N	Ber. C 89,21	H 6,93	N 3,85%
	Gef. „ 89,02	„ 6,81	„ 3,86%

Aus der Mutterlauge wurden 0,35 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen; die Ausbeute an V betrug demnach 84%. V war in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und liess sich bei 140°/0,001 mm destillieren.

Das Hydrochlorid wurde mit HCl-Gas aus der ätherischen Lösung der Base ausgefällt. Es wurde zweimal aus Chloroform-Alkohol (1:2) umkristallisiert und schmolz bei 202–205°.

C ₂₇ H ₂₆ NCl	Ber. C 81,08	H 6,55	N 3,50%
	Gef. „ 81,06	„ 6,41	„ 3,28%

In Wasser, Alkohol und Aceton schwer, in Chloroform sehr leicht löslich.

Hydrierungen.

Die tertiären Amine wurden nach der für die sekundären Amine beschriebenen Methode¹⁾ (Palladium-Tierkohle-Katalysator in Alkohol bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck) hydriert. Wenn die Hydrierung so langsam ging, dass der Endpunkt nicht klar ersichtlich war, wurde nach Aufnahme von 1 Mol H₂ abgebrochen. In der Aufarbeitung wurden Basen- und Kohlenwasserstoffteil in üblicher Weise¹⁾ getrennt; die Kohlenwasserstoffe wurden vor der Spektrometrie in ätherischer Lösung durch Schütteln mit Tierkohle entfärbt.

N-Methyl-N-benzyl-p-phenylbenzylamin (I). 960 mg I (3,3 mMol) wurden in 50 cm³ Alkohol mit 300 mg Pd-C hydriert. Aufnahme 80 cm³ H₂ (korr.; 1,07 Mol.); Dauer 2½ Std. Neutralteil 500 mg (89%); Extinktionskurve mit derjenigen von p-Phenyltoluol (Fig. 1) identisch. — Basenteil 370 mg Hydrochlorid (70%). Smp. 180–181° (aus Alkohol); Mischprobe mit authentischem N-Methylbenzylamin-HCl (Smp. 180–182°) ohne Depression.

N-Methyl-N-α-menaphthyl-p-phenylbenzylamin (II). 675 mg II (2 mMol), 50 cm³ Alkohol, 200 mg Pd-C. Aufnahme 51,5 cm³ H₂ (korr.; 1,15 Mol.); Dauer 48 Std. Neutralteil 270 mg Öl (95%), dessen Extinktionskurve mit derjenigen von Methyl-naphthalin identisch war. Basenteil: 400 mg Hydrochlorid (87%); Smp. nach Umkristallisieren aus Alkohol 262–265° (reines Hydrochlorid VI: Smp. 263–265°). Tosylderivat Smp. 160–161°; Mischprobe mit Tosylat von VI ebenso.

N-Methyl-N-β-menaphthyl-p-phenylbenzylamin (III). 300 mg III (0,89 mMol), 50 cm³ Alkohol, 100 mg Pd-C. Nach 56 Std. unterbrochen; Aufnahme 26,5 cm³ H₂ = 1,33 Mol. Neutralteil 95 mg = 79%; Absorptionsspektrum identisch mit demjenigen von Methyl-naphthalin; Pikrat Smp. 112–115°, Mischprobe mit authentischem β-Methylnaphthalin-pikrat vom Smp. 115–117°: Smp. 112–116°. — Basenteil: 180 mg Hydrochlorid = 88%; Smp. 263–265° (aus Alkohol). Tosylderivat Smp. 159–161°; Misch-Smp. mit Tosyl-N-methyl-p-phenylbenzylamin vom Smp. 160–161°: 159–161°.

N-Methyl-N-9-fluorenyl-p-phenylbenzylamin (IV). 500 mg II (1,4 mMol), 50 cm³ Alkohol, 200 mg Pd-C. Nach 48 Std. abgebrochen; aus dem Katalysator wurden mit Äther 190 mg unverändertes IV ausgewaschen. Hydriert wurden demnach 310 mg (0,85 mMol); H₂-Aufnahme 22,5 cm³ (1,16 Mol.). Da IV als sehr schwache Base nicht durch die übliche Extraktion abgetrennt werden kann, wurde die Hydrierungslösung zur Trockne gedampft, in Äther aufgenommen und mit trockenem HCl-Gas behandelt, wobei die Hydrochloride der Basen ausfielen. Die filtrierte ätherische Lösung lieferte den Neutralteil: 150 mg = 105%. Spektrum s. Fig. 2, Auswertung s. Tab. 2.

¹⁾ H. Dahn & U. Solms, *Helv.* **35**, 1162 (1952).

Tabelle 2.

λ ($m\mu$)	$E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ von:			Gehalt in % an	
	Fluoren	p-Phenyl- toluol	Gemisch	Fluoren	p-Phenyl- toluol
300	440	2	370	86	14
290	280	23	254	90	10
280	240	161	240	100	0
270	680	430	607	71	29
260	960	772	866	60	40
250	670	874	700	85	15
240	280	616	338	83	17
230	149	284	168	85	15
225	250	200	244	88	12
220	705	278	582	71	29
215	990	708	964	94	6
210	1880	1157	1675	72	28

Mittel: $82 \pm 3\%$ Fluoren

Basenteil: das rohe Gemisch der Hydrochloride wog 220 mg (112%). Aus Alkohol umkristallisiert, wurden folgende Fraktionen erhalten: A: 80 mg, Smp. 242–251°; B: 65 mg, Smp. 238–254°; C: 30 mg, Smp. 203–238°. Aus der 3. Mutterlauge mit Äther gefällt: D: 25 mg, Smp. 178–194°. A–C zusammen aus Alkohol umkristallisiert, dann in das Tosylat verwandelt: Smp. 159–161° (aus Alkohol). Misch-Smp. mit Tosylderivat von VI ebenso. — Fraktion D: Smp. 210–226° (aus Alkohol-Äther); Misch-Smp. mit N-Methyl-9-fluorenylamin-hydrochlorid vom Smp. 221–222°¹⁾ ohne Depression.

Tabelle 3.

λ ($m\mu$)	$E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ von:			Gehalt in % an	
	Diphenyl- methan	p-Phenyl- toluol ²⁾	Gemisch	Diphenyl- methan	p-Phenyl- toluol
270	21	430	199	56	44
265	24	610*	250	61	39
260	29	772	300	63	37
255	27	882	322	65	35
250	23	874	316	66	34
245	18	750*	278	64	36
240	14	616	228	65	35
235	18	450*	181	62	38
230	52	284	180	45	55
220	494	278	435	73	27
210	845	1157	955	65	35

Mittel: $62 \pm 3\%$ Diphenylmethan¹⁾ H. Dahn & U. Solms, *Helv.* **34**, 907 (1951).²⁾ Die mit einem Stern bezeichneten Extinktionswerte von p-Phenyltoluol wurden Fig. 3 entnommen.

N-Methyl-N-benzhydryl-p-phenylbenzylamin (V). 920 mg V (2,5 mMol), 50 cm³ Alkohol, 240 mg Pd-C; nach 42 Std. abgebrochen; aus dem Katalysator wurden mit Äther 400 mg V ausgewaschen. 520 mg V nahmen demnach 32 cm³ (1,03 Mol.) H₂ auf. Neutralteil 200 mg Öl = 84%. Spektrum s. Fig. 3, Auswertung s. Tab. 3.

Basenteil 300 mg (= 90%) Hydrochlorid-Gemisch. Aus Wasser, dann aus Alkohol umkristallisiert, wurden folgende Fraktionen erhalten: A: 80 mg, Smp. 261—265°; B: 20 mg, Smp. 248—253°; C: 100 mg, Smp. 223—225° (nach Ätherzusatz). A und B zusammen aus Alkohol umkristallisiert: Smp. 264—266°, Misch-Smp. mit dem Hydrochlorid von VI (Smp. 263—265°) ohne Depression. C aus Alkohol umkristallisiert: Smp. 223—226°. Misch-Smp. mit dem Hydrochlorid von VI 218—242°, mit Methyl-benzhydrylamin-hydrochlorid (Smp. 238°) 224—227°.

Spektrometrie.

Die Spektren wurden in 95-proz. Alkohol in einem *Beckman*-Quarz-Spektrophotometer Modell DU aufgenommen. Die Vergleichssubstanzen wurden auf folgende Weise gewonnen bzw. gereinigt:

α -Methylnaphtalin. 2,61 g Menaphtylehlorid wurden in 25 cm³ Alkohol über 200 mg Pd-C (10-proz.) hydriert. Aufnahme 332 cm³ Wasserstoff (1,00 Mol.), Dauer 50 Min. Durch Titration der entstandenen HCl wurde die Vollständigkeit der Hydrogenolyse bestätigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde zwischen Äther und Wasser verteilt, der Äther mit Lauge und Wasser gewaschen, mit Tierkohle entfärbt, getrocknet und abdestilliert. 1,93 g Öl, Sdp. 128°/9 mm.

β -Methylnaphtalin. Ein reines Handelsprodukt wurde viermal aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 35,5°. Das Spektrum war mit dem von α -Methylnaphtalin identisch.

Fluoren. Reines Handelsprodukt wurde viermal aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 118°.

Diphenylmethan. Es stand ein gereinigtes, bei Zimmertemperatur flüssiges Präparat zur Verfügung.

Die Verbindungen zeigten folgende Absorptionsmaxima in $m\mu$ (in Klammern die zugehörigen Extinktionen in $\log \epsilon$):

α - und β -Methylnaphtalin¹⁾: 224 (4,89), 261 (3,68), 305 (2,65), 311 (2,46), 319 (2,62).

Fluoren¹⁾: 261 (4,30), 290 (3,76), 300 (3,96), 320 (1,47).

Diphenylmethan²⁾: 260 (2,79).

p-Phenyltoluol: 253 (4,28) (Fig. 1).

Zusammenfassung.

Durch Hydrogenolyse gemischter tertiärer Amine wurde die folgende Reihe steigender Leichtigkeit der hydrogenolytischen Abspaltung benzylartiger Gruppen gefunden:

Benzyl < p-Phenylbenzyl < Benzhydryl, 9-Fluorenyl, Menaphtyl (α und β).

In zwei Fällen, in denen die Spaltung nicht einheitlich verlief, konnte die Zusammensetzung des entstandenen Kohlenwasserstoffgemisches durch spektrophotometrische Analyse quantitativ ermittelt werden.

¹⁾ R. N. Jones, Am. Soc. **67**, 2021 (1945).

²⁾ R. N. Jones, Am. Soc. **67**, 2127 (1945).

³⁾ H. Mohler, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, 1943, S. 122.

Curriculum vitae

Ich, *Urs Peter Zoller*, von Basel und Beringen (Schaffhausen), wurde als Sohn des Wilhelm Zoller, Betr.-Ingenieur, und der Sophie geb. Leibundgut, am 30. September 1919 in Basel geboren.

Nach dem Besuche der Primarschule in Münchenstein-Neuwelt trat ich im Jahre 1930 in das Realgymnasium in Basel ein, wo ich im Frühjahr 1939 die Maturitätsprüfung bestand. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren. Im Frühjahr 1941 bestand ich bei Herrn Prof. A. Hagenbach das Nebenfachexamen in Physik, im Winter 1945 das Vorexamen in anorganischer und im Januar 1948 das Vorexamen in organischer Chemie. Im November 1950 legte ich bei Herrn Prof. W. Kuhn das Nebenfachexamen in physikalischer Chemie ab. Im Februar 1948 begann ich die Arbeiten an der vorliegenden Dissertation unter der Leitung von Herrn P.D. Dr. H. Dahn.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Kurse folgender Herren Dozenten: Dr. F. Bürki, Dr. W. Buchner, Prof. H. Erlenmeyer, Dr. H. Dahn, Prof. F. Fichter, Prof. A. Hagenbach, Prof. C. Grob, Prof. W. Kuhn, Prof. E. Miescher, Prof. T. Reichstein, Prof. M. Reinhard, Prof. P. Ruggli, Prof. E. Schlittler, Prof. A. Wehrli, Prof. R. Wizinger und Prof. H. Zickendraht.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle allen meinen hochverehrten Lehrern für das mir entgegengebrachte Wohlwollen zu danken. Insbesondere gilt mein Dank meinem Lehrer, Herrn P.D. Dr. H. Dahn, der mir die Anregung zur vorliegenden Arbeit gab und mich durch sein stets bewiesenes Interesse und seine wertvollen Ratschläge unterstützte. Vor allem möchte ich auch Herrn Prof. T. Reichstein für sein Wohlwollen und sein gütiges Entgegenkommen danken. Schliesslich sei auch der Studentenschaft Basel sowie der Ciba-Stiftung für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit mein herzlichster Dank ausgesprochen.

